

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-185294

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl.*

B 0 1 F 17/42
A 2 3 L 1/035

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平5-346861

(71)出願人

000227009
日清製油株式会社
東京都中央区新川1丁目23番1号

(22)出願日

平成5年(1993)12月27日

(72)発明者

生稻 淳一
神奈川県横浜市磯子区森6-27-9
(72)発明者

森 孝弘
神奈川県横浜市磯子区森6-27-9

(54)【発明の名称】 乳化剤、可溶化剤または分散剤

(57)【要約】

【構成】 平均重合度が3～15のポリグリセリン組成物であり、かつグリセリンの重結合にともない生成する炭素数2以上の分枝状構造物および環状構造物の合計含有量が5重量%以下の、好ましくは前記分枝状および環状構造物を含まない直鎖状ポリグリセリンと脂肪酸とのエステル(ただし平均エステル化度は1～4が好ましい。)からなる乳化剤、可溶化剤または分散剤。

【効果】 本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルは優れた乳化、可溶化または分散作用を有しており、安定な乳化物、可溶化物または分散物を調製できる。また無毒性であるため、食品、化粧品、外用剤、医薬品等に利用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均重合度が3～15のポリグリセリン組成物であり、かつグリセリンの重縮合にともない生成する炭素数2以上の分枝状構造物および環状構造物の合計含有量が5重量%以下である直鎖状ポリグリセリン組成物と脂肪酸とのエステルからなる乳化剤、可溶化剤または分散剤。

【請求項2】 直鎖状ポリグリセリン組成物が前記分枝状構造物および環状構造物を含まないものである請求項1に記載の乳化剤、可溶化剤または分散剤。

【請求項3】 エステルの平均エステル化度が1～4である請求項1もしくは2に記載の乳化剤、可溶化剤または分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

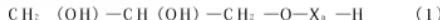
【産業上の利用分野】 本発明は、グリセリンの重縮合にともない副生する分枝状構造物および環状構造物を微量に含むか、もしくは全く含まない直鎖状ポリグリセリン組成物の脂肪酸エステルからなる乳化剤、可溶化剤または分散剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に相互に混合しない2種以上の物質を均一状態にするには界面活性剤が用いられる。例えば、疎水性物質を含む油相と水および/または親水性物質を含む水相とを混合する場合には乳化剤や可溶化剤を利用する。また粉体類を油相もしくは水相に分散させる場合には分散剤を用いることがある。かくして乳化、可溶化または分散機能を有する界面活性剤は、食品、化粧品、医薬品、農薬をはじめとする幅広い産業分野の種々の製品に利用されている。界面活性剤としては多価アルコールエステル誘導体、エーテル化合物、脂肪酸石鹼、アルキルりん酸誘導体、アルキルスルホン酸誘導体、アミノ酸誘導体など各種多様のものがある。

【0003】 このうちポリグリセリン脂肪酸エステルは生分解性が良く、毒性もないとみ、食品分野や化粧品分野等において、非イオン性の乳化剤として用いられてきた。特にグリセリンの重合度分布や脂肪酸のエステル化度を適宜に変えることにより、所望のHLBをもつ乳化剤を調製することが可能であり、その応用範囲も広い。

【0004】 界面活性剤として利用されるポリグリセリン脂肪酸エステルは、通常、グリセリンもしくはエビハロヒドリン等を加熱し、重縮合反応させて得られるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化生成物であり、平均重合度が2～12、平均エステル化度が1～3のものである。したがって従来のポリグリセリン脂肪酸エステルは重合度分布とエステル化度分布とをもった複雑な組成*



【化2】



【ただし式(1)および(2)において、Xは-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-または-CH₂-CH(C

* 物である。

【0005】 しかも原料のポリグリセリンそのものが前記重縮合反応によって製造されるため、その分子構造は完全な直鎖状構造物のみならずグリセリン単位の重縮合にともなう分枝状構造物および環状構造物を含有するものであり、界面活性剤として市販されているポリグリセリン脂肪酸エステルにあっても同様に分枝状構造物および環状構造物を含有するものであった。一般に界面活性剤として市販されているポリグリセリン脂肪酸エステルには、前記した分枝状および環状構造物が通常約10～70重量%含有されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ポリグリセリン脂肪酸エステルは良好な界面活性剤であり多用されているが、これを単独で使用しても長期間にわたり安定な乳化、可溶化または分散系を得ることが難しい。このため他種の界面活性剤を組み合わせて用いられている。したがって、本発明は、幅広い混合系で安定な乳化、可溶化または分散系を与える界面活性剤を提供することを目的とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意研究の結果、改良されたポリグリセリン脂肪酸エステルを用いることにより、幅広い混合系で安定な乳化、可溶化または分散系を実現できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成されたもので、平均重合度が3～15のポリグリセリン組成物であり、かつグリセリンの重縮合にともない生成する炭素数2以上の分枝状構造物および環状構造物の合計含有量が5重量%以下である直鎖状ポリグリセリン組成物と脂肪酸とのエステルからなる乳化剤、可溶化剤または分散剤である。

【0008】 本発明では以下に述べる特定のポリグリセリン組成物の脂肪酸エステルを必須成分とする。すなわち本発明に係るポリグリセリン組成物とは、平均重合度が3～15であり、かつグリセリンの重縮合反応にともない生成する炭素数2以上の分枝状構造物および環状構造物の合計含有量が5重量%以下であるような直鎖状構造のポリグリセリン組成物である。かかるポリグリセリン組成物は、グリセリン骨格の連鎖が下記の一般式

40 (1) または (2) で示される直鎖状構造を有し、かつグリセリン骨格の単位の重縮合反応にともない副生する炭素数が2個以上の分枝状構造物および環状構造物の合計含有量はポリグリセリン組成物全体の5重量%以下を占めるものである。

【0009】

【化1】

H_2O OH) —O—のいずれかであり、nは2~14である。】

【0010】一方、本発明に係る脂肪酸は、炭素数が2~22で、飽和もしくは不飽和の、直鎖状あるいは分枝状脂肪酸である。この具体例として、酢酸、乳酸、カプロン酸、カブリル酸、カブリン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、ラウリン酸、ミリストン酸、ペントデカン酸、パルミチン酸、パルミトオレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、 α -おおよび γ -リノレン酸、2-ヘプチルウンデカン酸、イソステアリン酸、リシノール酸、10-ヒドロキシステアリン酸、10-ケトステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、エルシン酸、アラキドン酸、エイコサンタエン酸、ドコサヘキサエン酸等があげられる。

【0011】またやし油、カコア脂、バーム油、大豆油、菜種油、縮脂油、とうもろこし油、アマニ油、ひまし油、サフラワー油、ひまわり油、ごま油、落花生油、オリーブ油、ラード、牛脂、魚油等およびこれらの分別油脂や硬化油脂の加水分解混合脂肪酸も使用できる。これらの脂肪酸のうちでカブリル酸、カブリン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、イソステアリン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸およびやし油、大豆油、菜種油、アマニ油、牛脂、硬化魚油の加水分解混合脂肪酸が好適である。

【0012】本発明に使用するポリグリセリン脂肪酸エステルは、直鎖状構造とともに分枝状および環状構造を含有するポリグリセリン組成物と脂肪酸とをエステル合成した後に分枝状および環状のポリグリセリン構造をもつエステルを除くか、分枝状および環状構造のポリグリセリンを含まない直鎖状構造のポリグリセリン組成物を原料に脂肪酸エステルを合成して得ることができる。

【0013】ポリグリセリン組成物は、例えばグリセリンもしくはグリシドールあるいはエピクロルヒドリンを加熱し重縮合反応させて得られ、これらの脂肪酸エステルは酸性または金属触媒の存在下に遊離脂肪酸とエステル化反応させるか、脂肪酸無水物もしくは脂肪酸クロラيدと直接反応させるか、金属アルコートまたはリバーザーの存在下に脂肪酸メチルとエステル交換反応させてもよい。分枝状および環状のポリグリセリン成分を除くための精製法としては蒸留および/またはクロマトグラフィーによることが可能であるが、蒸留は高重合度のものの精製には適さない、クロマトグラフィーとしてはゲルろ過、分配、吸着、イオン交換等の技法があげられる。

【0014】かくして得られる本発明で用いるポリグリセリン脂肪酸エステルは、平均重合度が3~15好ましくは4~10のポリグリセリン組成物であり、かつグリセリンの重縮合にともなう炭素数2以上の分枝状構造物および環状構造物の合計含有量が5重量%以下、好まし

くは3%以下の、さらに望ましくは前記分枝状および環状構造物を含有しない直鎖状ポリグリセリン組成物と前記脂肪酸とが平均エステル化度において1~4好ましくは1~3でエステル化されたものである。

【0015】かかるポリグリセリン脂肪酸エステルにおいては、前記分枝状および環状構造物の合計含有量が5重量%を超えたり、平均エステル化度が1~4の範囲を外れると本発明が目的とする安定な均一混合系を与える乳化剤、可溶化剤または分散剤を得ることができない。

【0016】本発明のポリグリセリン脂肪酸エステルは界面活性剤としての乳化、可溶化または分散機能に優れているため、これを単独で用いることが可能である。この場合、配合する対象物により添加量は異なるが、一般的に0.1~30重量%好ましくは0.5~15重量%の範囲の添加量で使用される。また、他の種々の界面活性剤と併用した場合には、他の界面活性剤の使用量とともに配合する界面活性剤全体の総量を減らすことができる。併用できる界面活性剤としては多価アルコールエステル誘導体、エーテル化合物、脂肪酸石鹼、アルキルリシン誘導体、アルキルスルホン酸誘導体、アミノ酸誘導体等が具体例としてあげられる。以下に製造例および実施例を示すが、これらは本発明の実施態様を限定するものではない。

【0017】

【実施例】

製造例

エピクロルヒドリンを原料として重縮合反応させて得られた市販のポリグリセリン組成物を、水を溶離液としたゲルろ過クロマトグラフィーにかけ各重合度のポリグリセリンに分画した。さらに各分画物をアセチル化した後にヘキサン溶離液でフラッシュクロマトグラフィーで4回精製し、環状型、分枝状型および直鎖状型の各ポリグリセリンセテートを得た。水酸化ナトリウム水溶液でけん化分解した後、イオン交換樹脂でアルカリを除去し、脱塩および脱水乾燥して各々9.5%以上の純度の対応するポリグリセリンを得た。各型の精製ポリグリセリンを集めて平均重合度を6または10とし、各1モル相当量をリバーザー1重量%を触媒として40~50℃で20時間、ステアリン酸1モルまたはオレイン酸2モル相当量とエステル化することにより、直鎖状型、分枝状型および環状型のヘキサまたはデカグリセリンモノヌテアレートまたは同ジオレエートを調製した。該エステル化物の歩留: 9.0~9.5%、酸価: 0.1~0.5、水酸基価: 3.20~6.10であった。

【0018】実施例1

乳化試験: カゼインナトリウムを蒸留水に溶解して水相とし、市販および製造例で得たポリグリセリン脂肪酸エステルを流动パラフィンに混合して油相とした。水相と油相を混合しホモジナイザーを用いて1500rpmで5分間乳化させた。各乳化物の乳化状態の経時変化を表一

1に示した。表-1から明らかなように、本発明の直鎖
状型ポリグリセリン脂肪酸エステルは優れた乳化能を示
す。

表-1 乳化物の安定性

| 実験No. | | 1-1 | 1-2 | 1-3 | 1-4 | 1-5 | 1-6 |
|-------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| カゼインナトリウム | | 0.5 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 蒸留水 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 流動パラフィン | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 市販デカグリセリン | | | | 0.5 | | | |
| モノステアラート | | | | | 0.5 | | |
| 直鎖状型デカグリセリンモノ ステアラート(本発明品) | | | | | | 0.5 | |
| 環状型デカグリセリン | | | | | | | 0.5 |
| モノステアラート | | | | | | | |
| 分枝状型デカグリセリン | | | | | | | |
| モノステアラート | | | | | | | 0.5 |
| 乳化 直後 | 水相 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 乳化相 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 油相 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1時 間後 | 水相 | 5.5 | 2.4 | 0.9 | 0 | 1.9 | 0 |
| | 乳化相 | 94.5 | 97.6 | 99.1 | 100 | 98.1 | 100 |
| | 油相 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1週 間後 | 水相 | 36.3 | 19.9 | 9.2 | 1.1 | 12.3 | 7.2 |
| | 乳化相 | 63.7 | 80.1 | 90.8 | 98.9 | 87.7 | 92.8 |
| | 油相 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 各 相 の 容 積 % | 水相 | 36.2 | 20.2 | 14.9 | 2.5 | 17.9 | 9.5 |
| | 乳化相 | 63.8 | 79.8 | 85.1 | 97.5 | 82.1 | 90.5 |
| | 油相 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

注) 配合成分の単位: 蒸留水および流動パラフィンはml、他はg

【0020】実施例2

可溶化試験: トコフェロールにシヨ糖モノステアリン酸エステル、グリセリンおよび製造例で得たポリグリセリン脂肪酸エステルを添加し、これらをエタノールに溶解

して試料とした。この試料をかきまぜながら蒸留水を添
加し、該試料が可溶化できる水量を測定した。その結果
を表-2に示した。本発明の直鎖状型ポリグリセリン脂
肪酸エステルは優れた可溶化能を示す。

【0021】

【表2】

表-2 水の可溶化量

| 実験No. | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 2-4 | 2-5 | 2-6 |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| トコフェロール | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ショ糖モノステアリン酸 | | | | | | |
| エステル | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| エタノール | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| グリセリン | | 1 | 4 | | | |
| 環状型ヘキサグリセリン | | | | 4 | | |
| モノステアレート | | | | | | |
| 分枝状型ヘキサグリセ | | | | | 4 | |
| リンモノステアレート | | | | | | |
| 直鎖状型ヘキサグリセ | | | | | | |
| リンモノステアレート (本発明品) | | | | | | 4 |
| 蒸留水 (ml) | 27 | 30 | 150 | 155 | 140 | 184 |

注) 各配合成分の単位: g

【0022】実施例3

分散性試験: 10重量倍のエーテルにレシチン、P.O.E

(20) ソルビタンステアレートおよび製造例で得たボ

リグリセリン脂肪酸エステルを溶解し、酸化チタンを分

散させた後、エーテルを留去して試料を調製した。この*

20* 試料を流動パラフィンに分散させ、その状態の経時変化を調べた。その結果を表-3に示した。本発明の直鎖状型ボリグリセリン脂肪酸エステルを添加したものは良好な分散状態を維持した。

【0023】

表-3 分散物の安定性

| 実験No. | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 3-4 | 3-5 | 3-6 |
|---------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 水添大豆レシチン | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| P.O.E(20) ソルビタン ステアレート | 15 | 20 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 環状型ヘキサグリセリン ジオレエート | | | 5 | | | 1 |
| 分枝状型ヘキサグリセ | | | | 5 | | 1 |
| リンジオレエート | | | | | 5 | 2 |
| 直鎖状型ヘキサグリセ | | | | | | |
| リンジオレエート (本発明品) | | | | | | |
| 酸化チタン | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 流動パラフィン | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 分散状態 | 分散時 | △ | △ | ○ | ○ | ○ |
| | 5分後 | △ | △ | △ | ○ | ○ |
| | 1日後 | × | × | △ | × | ○ |
| | 1週間後 | × | × | × | × | ○ |

注) 各配合成分の単位: g

分散状態の評価: ○ (良好)、△ (一部分離)、× (分離)

【0024】

【発明の効果】本発明のボリグリセリン脂肪酸エステルは、優れた乳化、可溶化または分散機能を有しており、

様々な界面を安定化する作用を発揮するため、安定な乳化物、可溶化物または分散物等を得ることができる。ま

た無毒性であるため、食品、化粧品、外用剤、医薬品等へ利用できる。